

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 : C04B 41/45, C23C 16/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/11869
		(43) Date de publication internationale: 4 mai 1995 (04.05.95)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01075  
(22) Date de dépôt international: 14 septembre 1994 (14.09.94)

(30) Données relatives à la priorité:  
93/12805 27 octobre 1993 (27.10.93) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION [FR/FR]; 24, rue Salomon-de-Rothschild, F-92150 Suresnes (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (US seulement): CHRISTIN, François [FR/FR]; Chemin de la Tuilerie, F-33160 Saint-Aubin-de-Médoc (FR).

(74) Mandataires: JOLY, Jean-Jacques etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75007 Paris (FR).

(81) Etats désignés: CA, JP, RU, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: CHEMICAL VAPOUR INFILTRATION PROCESS OF A MATERIAL WITHIN A FIBROUS SUBSTRATE WITH CREATION OF A TEMPERATURE GRADIENT IN THE LATTER

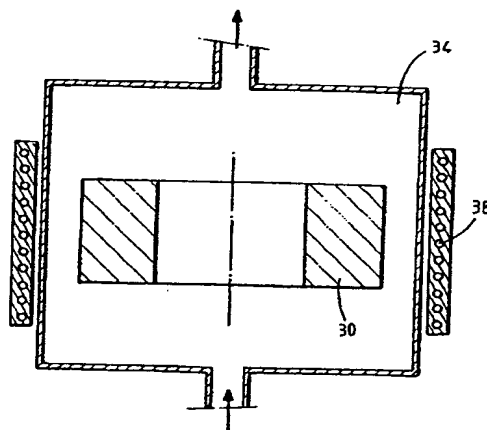
(54) Titre: PROCEDE D'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR D'UN MATERIAU AU SEIN D'UN SUBSTRAT FIBREUX AVEC ETABLISSEMENT D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE DANS CELUI-CI

#### (57) Abstract

The substrate (30) is placed inside a housing (34) and is heated by direct electromagnetic coupling by means of an inductor (38) in order to set up a temperature gradient within the substrate so that the latter has a temperature higher in the portions remote from its exposed surfaces than on said exposed surfaces. A reactional gas phase precursor of the material to be infiltrated is introduced into the housing, formation of the precursor being enhanced in the portions of the substrate having the higher temperature. According to the invention, the substrate is comprised of a fibrous texture wherein the ratio  $\rho_t/\rho_c$  between the transverse electrical resistivity and the longitudinal electrical resistivity is at least equal to 1.3 and the ratio  $\lambda_t/\lambda_c$  between the transverse thermal conductivity and the longitudinal thermal conductivity is at the most equal to 0.9, and the substrate is situated entirely within the field produced by the inductor, the substrate and the inductor occupying positions which are fixed with respect to each other. Advantageously, the substrate is comprised of a needled fibrous structure having a volume proportion of fibers at least equal to 20 %.

#### (57) Abrégé

Le substrat (30) est placé dans une enceinte (34) et est chauffé par couplage électromagnétique direct avec un inducteur (38) pour permettre l'établissement d'un gradient de température au sein du substrat, de sorte que celui-ci présente une température plus élevée dans des parties éloignées de ses surfaces exposées qu'au niveau de celles-ci. Une phase gazeuse réactionnelle précurseur du matériau à infiltrer est admise dans l'enceinte, la formation de celui-ci étant favorisée dans les parties du substrat de température plus élevée. Selon l'invention, le substrat est constitué par une texture fibreuse dans laquelle le rapport  $\rho_t/\rho_c$  entre la résistivité électrique transversale et la résistivité électrique longitudinale est au moins égal à 1,3 et le rapport  $\lambda_t/\lambda_c$  entre la conductivité thermique transversale et la conductivité thermique longitudinale est au plus égal à 0,9, et le substrat est situé entièrement dans le champ produit par l'inducteur, le substrat et l'inducteur occupant des positions fixes l'une par rapport à l'autre. Avantageusement, le substrat est constitué par une structure fibreuse aiguilletée ayant un taux volumique de fibres au moins égal à 20 %.



# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE D'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR D'UN  
MATERIAU AU SEIN D'UN SUBSTRAT FIBREUX AVEC ETABLISSEMENT  
D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE DANS CELUI-CI

5 La présente invention concerne un procédé d'infiltration chimique en phase vapeur d'un matériau au sein d'un substrat fibreux.

Le domaine d'application de l'invention est notamment celui de la fabrication de pièces en matériaux composites comprenant un substrat fibreux, ou préforme, densifié par une matrice. Dans cette application, l'infiltration chimique  
10 en phase vapeur est employée pour former un dépôt du matériau constitutif de la matrice sur les fibres du substrat, dans tout le volume de celui-ci, afin de lier les fibres entre elles et combler la porosité initiale accessible du substrat. L'infiltration chimique en phase vapeur peut également être utilisée pour compléter une densification partielle réalisée par un autre procédé par exemple par voie liquide,  
15 celle-ci consistant à imprégner le substrat par un précurseur liquide du matériau constitutif de la matrice, puis à transformer le précurseur, généralement par traitement thermique.

Pour réaliser l'infiltration chimique en phase vapeur, le substrat fibreux est placé dans une enceinte. Une phase gazeuse réactionnelle est admise dans  
20 l'enceinte. Dans des conditions de température et de pression déterminées, la phase gazeuse diffuse au sein du substrat et forme le dépôt du matériau de la matrice par décomposition ou réaction entre ses constituants au contact des fibres.

La composition de la phase gazeuse est choisie en fonction de la nature de la matrice à réaliser. Les processus d'infiltration chimique en phase vapeur,  
25 permettant de former des matrices en carbone pyrolytique, ou pyrocarbone, ou en céramique, par exemple carbure de silicium, nitrure de bore ou oxydes réfractaires, sont bien connus.

Il existe plusieurs types de procédés d'infiltration chimique en phase vapeur : le procédé isotherme-isobare, le procédé à gradient de pression et le  
30 procédé à gradient de température.

Dans le procédé isotherme-isobare, le substrat à densifier est placé dans une enceinte isotherme. Le chauffage est assuré par exemple par un susceptible, ou induit, en graphite qui entoure l'enceinte et est lui-même entouré par un bobinage inducteur. L'apport énergétique au substrat s'effectue essentiellement par  
35 rayonnement de l'enceinte sur le substrat. La température à l'intérieur de l'enceinte est régulée à la valeur voulue par commande du courant dans l'inducteur, tandis

que la pression est réglée par liaison de l'enceinte avec une source de vide et commande du débit de la phase gazeuse admise dans l'enceinte. Le dépôt du matériau de la matrice s'effectue à l'intérieur du substrat et à la surface de celui-ci. La température et la pression sont choisies à des valeurs seulement légèrement supérieures à celles requises pour la formation du dépôt, afin d'éviter un dépôt massif en surface du substrat, dès le contact avec la phase gazeuse, qui conduirait à l'obturation rapide de la porosité de surface empêchant la densification au sein du substrat.

5 Toutefois, la fermeture progressive de la porosité de surface est inévitable et bloque le processus de densification avant que celle-ci soit complète au coeur du substrat. Il est alors nécessaire de procéder à un écroûtage de la surface par usinage afin de ré-ouvrir le réseau de porosités et poursuivre la densification. Plusieurs opérations intermédiaires d'écroûtage peuvent être nécessaires sur une même pièce avant d'arriver au niveau de densification souhaité.

10 Ce procédé, par le contrôle précis des conditions d'infiltration, permet d'obtenir une matrice de la qualité souhaitée, et ce de façon reproductible. Il présente aussi l'avantage important de permettre la densification simultanée de plusieurs pièces de formes diverses dans la même enceinte.

15 Face à ces avantages, qui justifient son utilisation à l'échelle industrielle, le procédé isotherme-isobare présente les inconvénients d'une durée élevée et d'un coût important, notamment pour la fabrication de pièces composites de forte épaisseur. En effet, la densification requiert des vitesses de dépôt faibles, donc des cycles de durée importante. De plus, les opérations intermédiaires d'usinage pour l'écroûtage provoquent des pertes de matière, qui contribuent à accroître le prix de revient, et l'alternance entre infiltration et écroûtage rallonge la durée totale de fabrication et son coût. Enfin, en particulier pour les pièces de forte épaisseur, un gradient de densification important subsiste inévitablement au sein d'une même pièce, le degré de densification étant sensiblement moins important au coeur de la pièce qu'à sa surface.

20 25 30 Le procédé à gradient de pression utilise un flux forcé de la phase gazeuse à travers la préforme. Cet écoulement forcé se traduit par une différence de pression à travers la pièce.

35 Outre qu'il nécessite une adaptation particulière du système de transport de la phase gazeuse, le procédé à gradient de pression présente une même limitation que le procédé isotherme-isobare. En effet, la perméabilité des pores à la phase gazeuse décroît rapidement avec formation d'un dépôt plus important du côté de la

face d'entrée de la phase gazeuse. Un écroûtage périodique de cette face est nécessaire pour poursuivre la densification.

De plus, ce procédé n'est applicable que pour des configurations de substrat particulièrement simples et limitées et chaque pièce nécessite un dispositif  
5 particulier d'alimentation et de circulation de la phase gazeuse.

Le procédé à gradient de température consiste à réaliser un chauffage non uniforme du substrat, de sorte que celui-ci présente, au voisinage de sa surface exposée, une température moins élevée que dans des parties internes éloignées de cette surface. La réaction de dépôt étant thermiquement activée, la vitesse de  
10 dépôt, ou croissance de la matrice, augmente avec la température. Il s'ensuit une densification plus importante dans les parties les plus chaudes, au sein du substrat, que dans les parties les moins chaudes, au niveau de la surface exposée du substrat. On évite ainsi la formation d'un dépôt plus important en surface, avec obturation prématurée de la porosité, et la nécessité d'opérations intermédiaires. C'est à ce  
15 type de procédé d'infiltration que se rapporte la présente invention.

Un dispositif d'infiltration chimique en phase vapeur avec gradient de température a été présenté et décrit par W. V. Kotlensky au "16th National SAMPE Symposium, Anaheim, California, April 21-23, 1971" sous le titre "A. Review of CVD Carbon Infiltration of Porous Substrates" et dans un ouvrage intitulé  
20 "Chemistry and Physics of Carbon", édité aux Etats-Unis d'Amérique par P. L. Walker, vol. 9, p. 198-199. Ce dispositif est illustré très schématiquement par la figure 1.

Le substrat à densifier 10 est appliqué par une face interne 10a contre un induit en graphite 12. Le substrat 10 et l'induit 12 sont logés à l'intérieur d'une  
25 enceinte 14 délimitée par un tube de quartz 16. Une bobine inductrice refroidie à l'eau 18 entoure le tube 16. La phase gazeuse est admise à la base du tube 16 et circule de bas en haut.

L'induit 12 est chauffé par couplage électromagnétique avec l'inducteur 18, et chauffe à son tour le substrat 10 avec lequel il est en contact. Le substrat 10 est  
30 un feutre de fibres en carbone qui du fait de sa faible densité et du faible couplage électromagnétique avec l'inducteur n'est pas chauffé directement par induction. De plus sa faible conductivité thermique fait que, dans cette configuration, des gradients de température de plusieurs centaines de °C sont observés.

Cette technique présente plusieurs inconvénients. En particulier, seuls des  
35 substrats de relativement faible épaisseur peuvent ainsi être densifiés de façon

satisfaisante. En outre, l'efficacité du chauffage de la préforme est fortement dépendante de la qualité du contact avec l'induit.

Ceci allié à l'existence d'écarts de température de plusieurs centaines de °C permet difficilement de maîtriser les conditions de dépôt de façon suffisamment précise pour garantir la formation d'une matrice ayant les caractéristiques exactes souhaitées.

Une autre technique d'infiltration chimique en phase vapeur avec gradient de température a été décrite par J. J. Gebhardt et al. dans un article intitulé "Formation of carbon-carbon composite materials by pyrolytic infiltration", Petroleum derived carbons ACS Series N° 21 6/73.

Dans ce cas (figure 2), le substrat à densifier 20 est constitué par des faisceaux de fibres de graphite entrelacés orientés dans 7 directions différentes. Le substrat est suspendu à l'intérieur d'une enceinte 24 à la base de laquelle la phase gazeuse est admise. Les fibres de graphite sont suffisamment conductrices de l'électricité pour permettre le chauffage du substrat par couplage direct avec une bobine inductrice 18 qui entoure l'enceinte.

La zone la plus chaude du substrat est située à l'intérieur de celui-ci, la surface extérieure étant refroidie par radiation et par la circulation de la phase gazeuse de bas en haut dans l'enceinte. Un gradient de température de quelques °C par centimètre est obtenu à partir de la partie interne la plus chaude.

Afin de maintenir un gradient de température suffisant, la phase gazeuse circule à vitesse élevée pour refroidir la surface et la bobine inductrice 28 est limitée à quelques spires pour chauffer une zone limitée du substrat, de sorte qu'un gradient thermique s'établit aussi entre la partie du substrat située dans le champ de l'inducteur et la partie du substrat située hors du champ. La densification de tout le substrat est obtenue en le déplaçant dans l'enceinte, parallèlement à l'axe de la bobine. Ces contraintes font que le procédé ne peut être que d'un usage limité, difficilement industrialisable.

Ainsi, la présente invention a pour but de fournir un procédé d'infiltration chimique en phase vapeur avec chauffage du substrat par couplage électromagnétique qui ne présente pas les inconvénients des procédés évoqués plus haut, en particulier un procédé utilisable à l'échelle industrielle pour des substrats pouvant avoir une grande épaisseur.

Ce but est atteint grâce à un procédé du type à chauffage du substrat par induction directe, procédé selon lequel, conformément à l'invention,

– le substrat est constitué par une texture fibreuse dans laquelle le rapport  $\rho_T/\rho_C$  entre la résistivité électrique transversale et la résistivité électrique longitudinale est au moins égal à 1,3 et le rapport  $\lambda_T/\lambda_C$  entre la conductivité thermique transversale et la conductivité thermique longitudinale est au plus égal à 0,9, et

– le substrat est situé entièrement dans le champ produit par l'inducteur, le substrat et l'inducteur occupant des positions fixes l'une par rapport à l'autre.

Par résistivité électrique ou conductivité thermique transversale, on entend la résistivité ou conductivité mesurée perpendiculairement aux faces latérales extérieures du substrat, en particulier la résistivité ou conductivité radiale dans le cas d'un substrat cylindrique. Par résistivité électrique ou conductivité thermique longitudinale, on entend la résistivité ou conductivité mesurée parallèlement aux faces latérales extérieures du substrat, en particulier la résistivité ou conductivité circonférentielle dans le cas d'un substrat cylindrique.

Il a été établi par la déposante qu'un substrat présentant les caractéristiques ci-dessus quant aux rapports  $\rho_T/\rho_C$  et  $\lambda_T/\lambda_C$  est particulièrement apte à être densifié avec chauffage par couplage électromagnétique direct. En effet, la résistivité électrique et la conductivité thermique sont telles qu'un chauffage suffisant est produit par le couplage direct, tout en créant un gradient thermique d'amplitude assez forte pour se passer de l'artifice du couplage incomplet décrit par Gebhardt et al.

Un type de substrat convenant particulièrement pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention et répondant aux conditions ci-dessus est constitué par une structure fibreuse aiguilletée ayant un taux volumique de fibres d'au moins 20 %.

De préférence, le taux volumique de fibres dans le substrat, c'est-à-dire le pourcentage du volume apparent du substrat effectivement occupé par les fibres, est au moins égal à 25 %.

L'utilisation de textures fibreuses aiguilletées pour constituer des textures de renfort pour des pièces en matériau composite est bien connue. Un procédé pour la réalisation de textures aiguilletées en fibres réfractaires, notamment en fibres de carbone est décrit dans les demandes de brevet FR-A-2 584 106 et FR-A-2 584 107. Ces textures sont constituées de strates bidimensionnelles superposées, par exemple des couches de tissu ou de nappes de fils empilées à plat ou des spires de tissu bobiné sur un mandrin. Les strates sont liées entre elles par aiguilletage.

L'aiguilletage est réalisé avantageusement avec une densité constante, au fur et à mesure de la constitution de la texture.

De telles textures aiguilletées sont particulièrement aptes à la réalisation de pièces en matériau composite. En effet, la liaison des strates par aiguilletage permet de résister au délaminage, c'est-à-dire à la destruction ou l'endommagement par séparation entre strates ou glissement des strates les unes par rapport aux autres. De plus, l'aiguilletage confère à la texture fibreuse une porosité de dimension et répartition relativement uniformes dans tout le volume, favorisant la densification.

L'association entre substrat formé de texture fibreuse aiguilletée et chauffage par couplage direct peut trouver de nombreuses applications à l'échelle industrielle alors que l'art antérieur évoqué plus haut concernant le chauffage par couplage électromagnétique relève plutôt du domaine expérimental.

D'autres particularités du procédé selon l'invention ressortiront à la lecture de la description donnée ci-après à titre indicatif et non limitatif.

Sur les dessins annexés :

les figures 1 et 2, déjà décrites, montrent de façon très schématique des installations d'infiltration chimique en phase vapeur de l'art antérieur dans lesquelles le substrat à densifier est chauffé par couplage électromagnétique ;

la figure 3 montre de façon très schématique une installation permettant la mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'invention ; et

la figure 4 illustre le gradient de température et le gradient de densité dans une pièce cylindrique densifiée par un procédé conforme à l'invention.

Dans l'installation de la figure 3, un substrat à densifier 30 est disposé à l'intérieur d'une enceinte 34. Le substrat a, dans l'exemple illustré, une forme cylindrique annulaire à section méridienne rectangulaire. Le chauffage du substrat est assuré par couplage électromagnétique au moyen d'un inducteur constitué par une bobine 38 qui entoure l'enceinte. Le substrat 30 et la bobine 38 sont coaxiaux. La bobine 38 s'étend axialement sur une longueur égale ou supérieure à celle du substrat 30 de sorte que celui-ci se trouve entièrement à l'intérieur du champ électromagnétique engendré par la bobine.

La densification du substrat par infiltration chimique en phase vapeur est réalisée en admettant dans l'enceinte une phase gazeuse réactionnelle dont la composition est choisie en fonction de la nature de la matrice à déposer dans le volume du substrat. La phase gazeuse est admise à la partie inférieure de l'enceinte. La fraction de la phase gazeuse n'ayant pas réagi ainsi que les produits de réaction



gazeux éventuels sont extraits à la partie supérieure de l'enceinte reliée à une source de vide (non représentée).

Une installation d'infiltration chimique en phase vapeur de ce type est décrite dans la demande de brevet EP-A-0 256 073. L'installation de la figure 3 destinée à la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention se distingue de cette installation connue par le fait que le chauffage du substrat est assuré par couplage électromagnétique direct entre l'inducteur et le substrat, et non pas, de façon indirecte, par couplage entre l'inducteur et un induit en graphite situé à la périphérie de l'enceinte et chauffant celle-ci.

Le substrat 30 est constitué de fibres conductrices de l'électricité, telles que des fibres de carbone ou de graphite.

Le substrat 30 présente des caractéristiques de résistivité électrique et de conductivité thermique qui le rendent apte à être chauffé à la température voulue par couplage direct avec l'inducteur 38 tout en présentant un gradient thermique significatif entre sa partie interne la plus chaude et ses surfaces extérieures exposées. Ces caractéristiques sont telles que le rapport entre résistivité électrique radiale  $\rho_r$  et résistivité électrique circonférentielle  $\rho_c$  est au moins égal à 1,3, tandis que le rapport entre conductivité thermique radiale  $\lambda_r$  et conductivité thermique circonférentielle  $\lambda_c$  est au plus égal à 0,9.

De préférence, la résistivité électrique radiale est comprise entre 1 et 20 m $\Omega$ /cm tandis que la conductivité thermique radiale est comprise entre 0,1 et 20 W/m. $^{\circ}$ K.

Un type de structure convenant particulièrement pour le substrat 30 est une structure en fibres de carbone ou graphite aiguilletée. Un procédé pour la fabrication d'une telle structure cylindrique tridimensionnelle par aiguilletage est décrit dans le document FR-A-2 584 107 déjà cité. Ce procédé consiste à bobiner une texture bidimensionnelle sur un mandrin et à l'aiguilleter simultanément au bobinage. La texture bidimensionnelle est par exemple constituée par un tissu. Le bobinage et l'aiguilletage sont réalisés avec les fibres de la texture à l'état de précurseur de carbone, par exemple à l'état de polyacrylonitrile pré-oxydé. En effet, un aiguilletage réalisé directement sur les fibres de carbone aurait sur la texture un effet trop destructeur (fils cassés). La transformation du précurseur en carbone est réalisée après formation de la structure aiguilletée, par traitement thermique. Celui-ci peut être poursuivi à des températures plus élevées afin, le cas échéant, de graphitiser au moins partiellement les fibres.

Le taux volumique de fibres dans la structure aiguilletée, c'est-à-dire le pourcentage du volume apparent de la structure effectivement occupé par les fibres est fonction du taux de fibres dans la texture bidimensionnelle de base bobinée et des caractéristiques de l'aiguilletage, celui-ci ayant un effet de compactage des couches bobinées superposées.

Le taux volumique de fibres dans la structure aiguilletée doit être au moins égal à 20 %, de préférence au moins égal à 25 %, pour satisfaire les conditions relatives à la résistivité électrique et à la conductivité thermique.

Il est bien connu que le chauffage d'un corps par induction est produit par effet Joule, par les courants induits, et que ceux-ci se concentrent en surface (effet de peau). Ce phénomène de concentration en surface est d'autant plus concentré que la fréquence du courant alimentant l'inducteur est élevée.

Pour optimiser la densification du substrat par infiltration chimique en phase vapeur, l'objectif est de créer un gradient de température entre une zone du coeur du substrat et la surface de celui-ci.

En dépit de l'effet de peau, par le choix d'une fréquence convenable et en tenant compte du refroidissement en surface du substrat par radiation et convection (écoulement de la phase gazeuse), il est possible, pour un substrat ayant les caractéristiques précitées, d'obtenir un gradient de température au sein du substrat.

A l'évidence, la fréquence la mieux adaptée dépend de plusieurs paramètres : nature des fibres constituant le substrat, épaisseur de celui-ci, valeurs de résistivité électrique et conductivité thermique, ...

A titre indicatif, pour un substrat aiguilleté en fibres de carbone obtenu comme décrit ci-dessus, la fréquence optimale se trouve dans la gamme d'environ 150 Hz à environ 3000 Hz, selon le taux de fibres et l'épaisseur du substrat.

Dans l'exemple illustré par la figure 3, le substrat 30 a une forme cylindrique à section droite circulaire. Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre avec des substrats ayant d'autres formes, notamment des substrats cylindriques à section non circulaire ou des substrats axi-symétriques non cylindriques, en adaptant, le cas échéant, la forme de l'inducteur.

Deux exemples de mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention seront maintenant décrits.

#### Exemple 1

Un substrat fibreux ayant une forme cylindrique annulaire de diamètre intérieur 90 mm et de diamètre extérieur 350 mm, et destiné à constituer une

texture de renfort, ou préforme, d'une pièce en matériau composite est réalisé comme suit.

5 Une texture bidimensionnelle constituée par un tissu de fibres de polyacrylonitrile (PAN) pré-oxydé est bobinée sur un mandrin en couches superposées.

Chaque nouvelle couche est aiguilletée sur la texture sous-jacente. On utilise à cet effet une planche à aiguilles qui s'étend axialement sur une distance au moins égale à la largeur des strates, celle-ci étant égale à la hauteur (100 mm) de la préforme à réaliser. L'aiguilletage est réalisé au fur et à mesure du bobinage, 10 chaque nouvelle couche étant aiguilletée à une profondeur constante égale à l'épaisseur de plusieurs couches aiguilletées. Lorsque l'épaisseur désirée de la préforme a été atteinte, dans cet exemple 130 mm, une ou plusieurs passes d'aiguilletage de finition sont réalisées, de façon connue en soi, pour obtenir une densité d'aiguilletage constante dans toute la préforme.

15 Le tissu utilisé a une masse surfacique comprise entre 100 et 600 g/m<sup>2</sup>. L'aiguilletage est réalisé avec une densité permettant d'aboutir à un taux volumique de fibres égal à 28 % dans la préforme, après traitement thermique transformant le PAN pré-oxydé en carbone.

20 Une telle texture a une résistivité électrique radiale  $\rho_r$  estimée à 13 m  $\Omega$ /cm, une résistivité électrique circonférentielle  $\rho_c$  égale à 7 m  $\Omega$ /cm, ce qui donne un rapport  $\rho_r/\rho_c$  égal à 1,85, une conductivité thermique radiale  $\lambda_r$  estimée à 0,25 W/m.<sup>°K</sup> et une conductivité thermique circonférentielle  $\lambda_c = 0,5$  W/m.<sup>°K</sup>, ce qui donne un rapport  $\lambda_r/\lambda_c = 0,50$ .

25 La préforme est placée dans l'enceinte 34 et le chauffage de la préforme est assuré en alimentant l'inducteur 38 en courant de fréquence égale à 1800 Hz. Il s'établit au sein de la préforme un champ de température résultant, d'une part, des sources thermiques engendrées par les courants induits dus au couplage électromagnétique, d'autre part, des pertes thermiques à la surface extérieure de la préforme. Les pertes thermiques se produisent par convection, lors du balayage par 30 la phase gazeuse, et par rayonnement. La phase gazeuse admise dans l'enceinte est constituée par du méthane donnant, par décomposition, une matrice de pyrocarbone.

La répartition de la température dans l'épaisseur de la préforme (en direction radiale) est mesurée au début de la densification (temps  $t_1 = 0$ ), après 35 densification partielle (temps  $t_2 = 310$  h) et en fin de densification (temps  $t_3 =$

820 h). Les courbes T1, T2 et T3 de la figure 4 illustrent les gradients de température respectifs aux temps  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ .

La répartition de la densité dans l'épaisseur de la préforme (en direction radiale) est également mesurée aux temps  $t_2$  et  $t_3$ . Les courbes D<sub>2</sub> et D<sub>3</sub> de la figure 4 illustrent les gradients de densité respectifs aux temps  $t_2$  et  $t_3$ . Les mesures de densité sont effectuées en prélevant des échantillons de préforme densifiée dans sa partie médiane.

Une température maximale est atteinte dans une zone située à environ 35 mm de la surface extérieure de la préforme, et ce pendant tout le processus de densification. La densification par la matrice carbone se traduit par une variation progressive des valeurs de résistivité électrique et conductivité thermique radiales et circonférentielles. En fin de processus de densification, le rapport  $\rho_r/\rho_c$  atteint la valeur 1,85 et le rapport  $\lambda_r/\lambda_c$  la valeur 0,80. De façon évidente, la densification par la matrice carbone entraîne une augmentation progressive de la conductivité thermique radiale, avec, pour corollaire, une diminution du gradient thermique.

La pièce obtenue en fin de densification, au temps  $t_3$ , a une densité moyenne de 1,72, avec une valeur de densité à coeur de 1,73. Le procédé permet donc d'aboutir à une densification presque uniforme, et ce sans nécessiter d'opération d'usinage intermédiaire.

#### Exemple 2

Une préforme cylindrique annulaire de diamètre extérieur 1 100 mm, d'épaisseur 125 mm et de hauteur 400 mm est réalisée par bobinage et aiguilletage d'un tissu, comme dans l'exemple 1. Cette préforme est destinée à la fabrication d'un col de tuyère de propulseur.

Après carbonisation des fibres de la préforme, celle-ci est placée dans une enceinte d'une installation de densification telle que celle de la figure 3. La préforme est chauffée par couplage électromagnétique direct avec l'inducteur, ce dernier étant alimenté par un courant de fréquence égale à 150 Hz. La fréquence est inférieure à celle utilisée dans l'exemple 1, la préforme ayant un volume plus important.

La préforme est densifiée par admission dans l'enceinte d'une phase gazeuse constituée essentiellement par du méthane, donnant une matrice en pyrocarbone.

Après 920 h de densification, la densité atteinte est égale à 1,62, sans nécessiter d'usinage intermédiaire. A ce stade, les profils extérieurs du col peuvent

être réalisés par usinage et la pièce est, après traitement de surface visant à la rendre étanche au gaz, prête à être utilisée.

## REVENDICATIONS

1. Procédé d'infiltration chimique en phase vapeur d'un matériau au sein d'un substrat fibreux comprenant des fibres électriquement conductrices, procédé
- 5 comportant les étapes qui consistent à :
- placer le substrat dans une enceinte,
  - chauffer le substrat par couplage électromagnétique direct entre un inducteur et le substrat pour permettre l'établissement d'un gradient de température au sein du substrat, de sorte que celui-ci présente une température plus élevée dans

10 des parties éloignées de ses surfaces exposées qu'au niveau de celles-ci, et

  - admettre dans l'enceinte une phase gazeuse réactionnelle précurseur du matériau à infiltrer, la formation de celui-ci étant favorisée dans les parties du substrat de température plus élevée,
- caractérisé en ce que
- 15 - le substrat est constitué par une texture fibreuse dans laquelle le rapport  $\rho_r/\rho_c$  entre la résistivité électrique transversale et la résistivité électrique longitudinale est au moins égal à 1,3 et le rapport  $\lambda_r/\lambda_c$  entre la conductivité thermique transversale et la conductivité thermique longitudinale est au plus égal à 0,9, et
- 20 - le substrat est situé entièrement dans le champ produit par l'inducteur, le substrat et l'inducteur occupant des positions fixes l'une par rapport à l'autre.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est constitué par une structure fibreuse aiguilletée ayant un taux volumique de fibres au moins égal à 20 %.
- 25 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le taux volumique de fibres dans le substrat est au moins égal à 25%.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le substrat est constitué d'une texture bidimensionnelle bobinée en couches superposées et aiguilletées.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la résistivité électrique transversale de la texture fibreuse constitutive du substrat est comprise entre 1 et 20 m $\Omega$ /cm.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la conductivité thermique transversale de la texture fibreuse constitutive du
- 35 substrat est comprise entre 0,1 et 20 W/m. $^{\circ}$ K

1 / 3

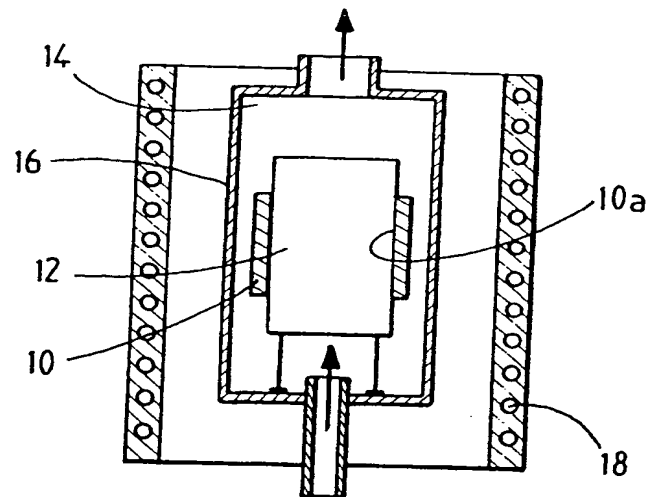


FIG. 1

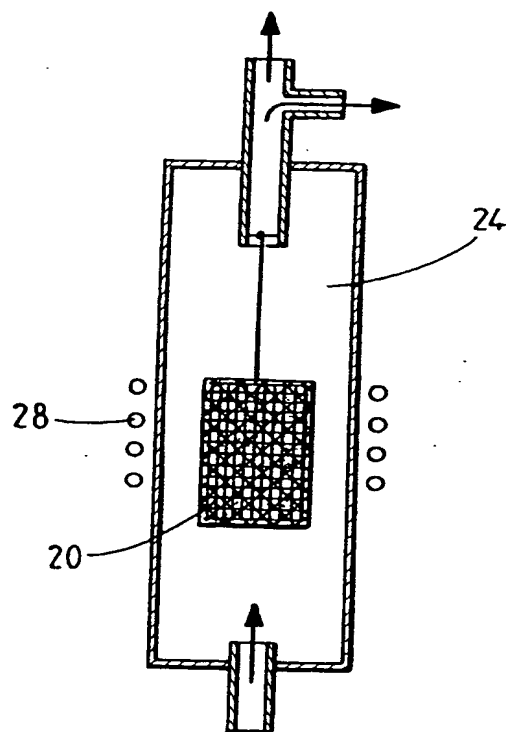
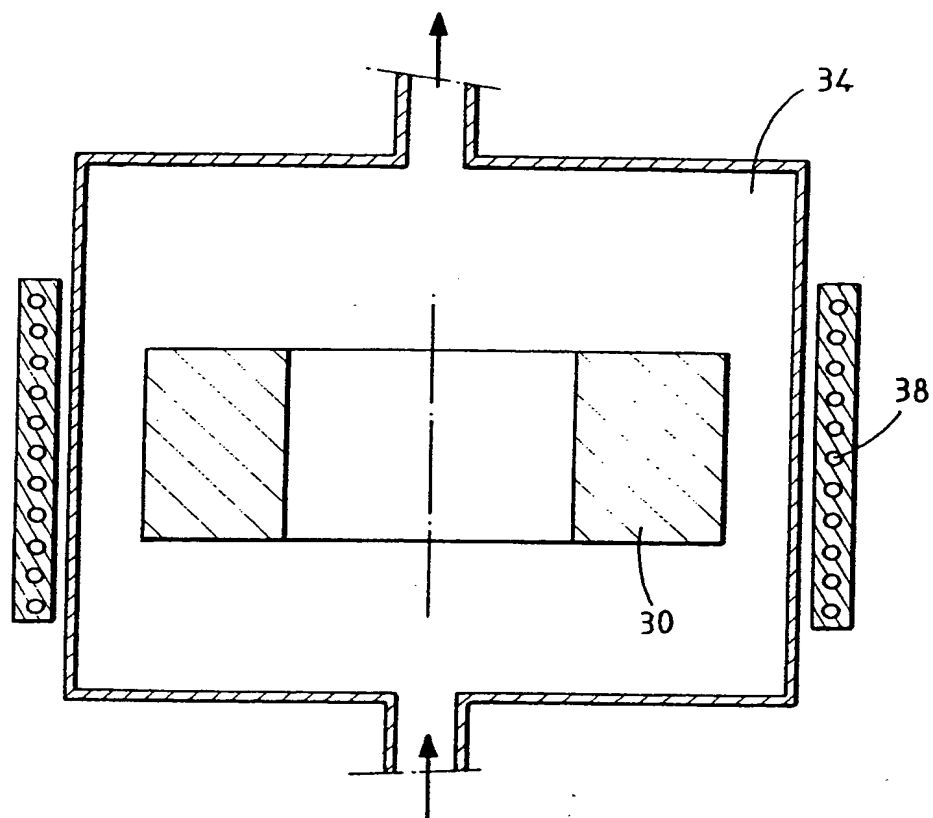


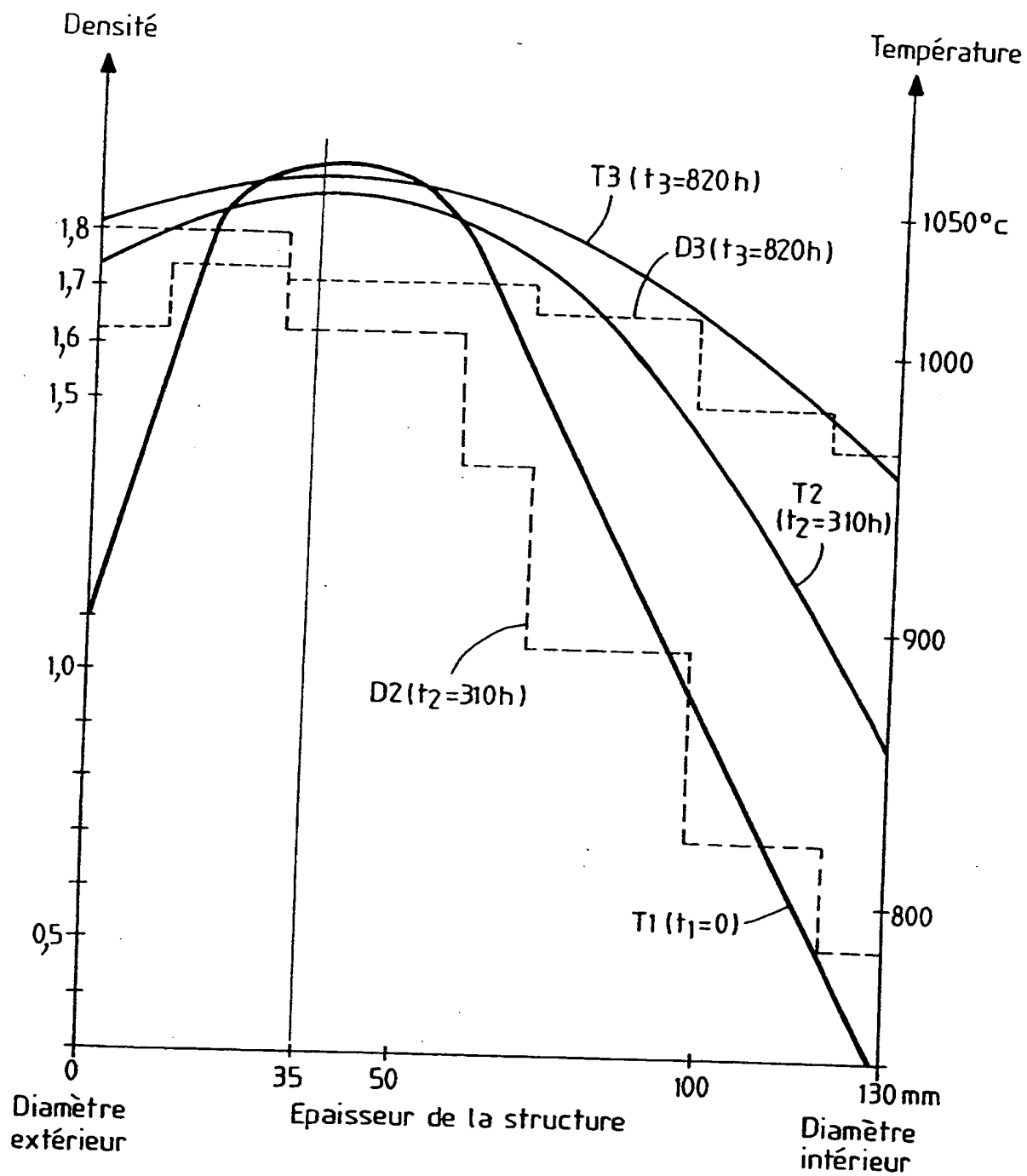
FIG. 2

2 / 3

FIG. 3



3 / 3

**FIG. 4**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No  
PCT/FR 94/01075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C04B41/45 C23C16/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C04B C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 427 197 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 28 December 1979 see the whole document ---	1-6
A	FR,A,2 670 507 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 19 June 1992 see claims; figures ---	1-6
A	WO,A,87 04733 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 13 August 1987 see the whole document & EP,A,0 256 073 cited in the application ---	1-6
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 1994

Date of mailing of the international search report

17. 01 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kuehne, H-C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/FR 94/01075

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 177 345 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 21 January 1987 see the whole document & FR,A,2 584 106 cited in the application ---	1-6
A	GB,A,2 177 431 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 21 January 1987 see the whole document & FR,A,2 584 107 cited in the application ---	1-6
A	16TH NATIONAL SAMPE SYMPOSIUM, 21 April 1971, ANAHEIM, US pages 257 - 265.13 W.V. KOTELENSKY 'A review of CVD carbon infiltration of porous substrates' cited in the application see page 259, right column, paragraph 3 - page 261, right column, paragraph 1 see figures 2-4 ---	1-6
A	ACS SYMPOSIUM SERIES, vol.21, 1976, WASHINGTON US pages 212 - 227 J.J. GEBHARDT ET AL 'Formation of carbon-carbon composite materials by pyrolytic infiltration' cited in the application see the whole document -----	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 94/01075

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2427197	28-12-79	NONE	
FR-A-2670507	19-06-92	US-A- 5217755	08-06-93
WO-A-8704733	13-08-87	FR-A- 2594119 EP-A,B 0256073 JP-T- 63502757 US-A- 4823734	14-08-87 24-02-88 13-10-88 25-04-89
EP-A-0256073	24-02-88	FR-A- 2594119 WO-A- 8704733 JP-T- 63502757 US-A- 4823734	14-08-87 13-08-87 13-10-88 25-04-89
GB-A-2177345	21-01-87	FR-A- 2584106 DE-A- 3620611 JP-A- 62006956 US-A- 4790052	02-01-87 08-01-87 13-01-87 13-12-88
FR-A-2584106	02-01-87	DE-A- 3620611 GB-A,B 2177345 JP-A- 62006956 US-A- 4790052	08-01-87 21-01-87 13-01-87 13-12-88
GB-A-2177431	21-01-87	FR-A- 2584107 DE-A- 3620833 JP-A- 62006957 US-A- 4790052	02-01-87 08-01-87 13-01-87 13-12-88
FR-A-2584107	02-01-87	DE-A- 3620833 GB-A,B 2177431 JP-A- 62006957 US-A- 4790052	08-01-87 21-01-87 13-01-87 13-12-88

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No

PCT/FR 94/01075

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C04B41/45 C23C16/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C04B C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,2 427 197 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 28 Décembre 1979 voir le document en entier ---	1-6
A	FR,A,2 670 507 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 19 Juin 1992 voir revendications; figures ---	1-6
A	WO,A,87 04733 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 13 Août 1987 voir le document en entier & EP,A,0 256 073 cité dans la demande --- -/--	1-6

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 Décembre 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17. 01. 95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kuehne, H-C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Déma. Internationale No

PCT/FR 94/01075

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB,A,2 177 345 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 21 Janvier 1987 voir le document en entier & FR,A,2 584 106 cité dans la demande ---	1-6
A	GB,A,2 177 431 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 21 Janvier 1987 voir le document en entier & FR,A,2 584 107 cité dans la demande ---	1-6
A	16TH NATIONAL SAMPE SYMPOSIUM, 21 Avril 1971, ANAHEIM, US pages 257 - 265.13 W.V. KOTELNSKY 'A review of CVD carbon infiltration of porous substrates' cité dans la demande voir page 259, colonne de droite, alinéa 3 - page 261, colonne de droite, alinéa 1 voir figures 2-4 ---	1-6
A	ACS SYMPOSIUM SERIES, vol.21, 1976, WASHINGTON US pages 212 - 227 J.J. GEBHARDT ET AL 'Formation of carbon-carbon composite materials by pyrolytic infiltration' cité dans la demande voir le document en entier -----	1-6

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema. Internationale No

PCT/FR 94/01075

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2427197	28-12-79	AUCUN	
FR-A-2670507	19-06-92	US-A- 5217755	08-06-93
WO-A-8704733	13-08-87	FR-A- 2594119	14-08-87
		EP-A, B 0256073	24-02-88
		JP-T- 63502757	13-10-88
		US-A- 4823734	25-04-89
EP-A-0256073	24-02-88	FR-A- 2594119	14-08-87
		WO-A- 8704733	13-08-87
		JP-T- 63502757	13-10-88
		US-A- 4823734	25-04-89
GB-A-2177345	21-01-87	FR-A- 2584106	02-01-87
		DE-A- 3620611	08-01-87
		JP-A- 62006956	13-01-87
		US-A- 4790052	13-12-88
FR-A-2584106	02-01-87	DE-A- 3620611	08-01-87
		GB-A, B 2177345	21-01-87
		JP-A- 62006956	13-01-87
		US-A- 4790052	13-12-88
GB-A-2177431	21-01-87	FR-A- 2584107	02-01-87
		DE-A- 3620833	08-01-87
		JP-A- 62006957	13-01-87
		US-A- 4790052	13-12-88
FR-A-2584107	02-01-87	DE-A- 3620833	08-01-87
		GB-A, B 2177431	21-01-87
		JP-A- 62006957	13-01-87
		US-A- 4790052	13-12-88